

**PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER****Publication number:** JP9012627**Publication date:** 1997-01-14**Inventor:** ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI; IWADE SHINJI; NANBA YOSHIAKI; OKANO TAKESHI**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP**Classification:****- international:** **C08F4/69; C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00; C08F10/00;** (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/00**- European:****Application number:** JP19950161903 19950628**Priority number(s):** JP19950161903 19950628

Report a data error here

**Abstract of JP9012627**

**PURPOSE:** To obtain an oligomer of an  $\alpha$ -olefin such as 1-hexene in high yields and selectivity industrially advantageously without any complicated operation by using a specified chromium catalyst containing a specified halogen compound in a specified manner of contact. **CONSTITUTION:** A catalyst system comprising a combination of a chromium compound (a), at least one nitrogen compound (b) selected from among amines, amides and imides, an alkylaluminum compound (c) and a halogen compound (d) is used as the chromium catalyst. Before the oligomeration reaction begins in a solvent in the simultaneous presence of the components (a) to (d), the components (a) to (d) are fed into the reaction system in such a manner that the chromium compound is kept from being in contact with the aluminum compound and brought into contact with an  $\alpha$ -olefin. The component (d) used should be an allyl halide compound of the formula (wherein X1 to X3 are each H or a 1-30C alkyl; and X4 to X6 are each H, a 1-30C alkyl or a halogen).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-12627

(43) 公開日 平成9年(1997)1月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/69 10/00	M F G		C 0 8 F 4/69 10/00	M F G

審査請求 未請求 請求項の数 7 ○ L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-161903

(22) 出願日 平成7年(1995)6月28日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 荒木 良剛

岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72) 発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72) 発明者 岩出 慎二

岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

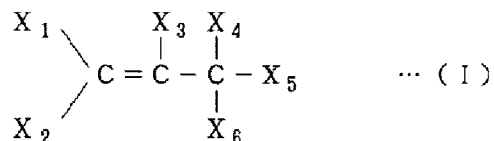
【目的】 低コストであり、且つ、ハロゲン含有化合物の分解が抑制された触媒を使用し、煩雑な操作なしで工業的に有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】 クロム系触媒を使用する $\alpha$ -オレフィンの低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物、窒素含有化合物、アルキルアルミニウム化合物、及びハロゲン化アリル化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない状態で $\alpha$ -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うことを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を使用する $\alpha$ -オレフィンの低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる1種以上の窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用し、反応溶媒中、上記の各成分(a)～(d)と $\alpha$ -オレフィンとが同時に存在して低重合反応が開始される前には、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが接触しない態様で、上記の各成分(a)～(d)を反応系に供給して $\alpha$ -オレフィンと接触させ、 $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造する方法であって該ハロゲン含有化合物が下記一般式(I)で表わされるハロゲン化アリル化合物であることを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【化1】



(式中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$  は水素原子又は炭素数1～30のアルキル基を表し、 $\text{X}_4 \sim \text{X}_6$  は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又はハロゲン原子であり、 $\text{X}_4 \sim \text{X}_6$  の中、1個又は2個がハロゲン原子である。)

【請求項2】 ハロゲン含有化合物が塩化アリルである請求項1に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項3】 クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とを低重合反応時に $\alpha$ -オレフィンと同時に接触させる請求項1又は2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項4】 ハロゲン含有化合物(d)、窒素含有化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液中に $\alpha$ -オレフィン及びクロム化合物(a)を導入する請求項1又は2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項5】 窒素含有化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液中に、 $\alpha$ -オレフィン、ハロゲン含有化合物(d)及びクロム化合物(a)を導入する請求項1又は2に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項6】  $\alpha$ -オレフィンがエチレンであり、 $\alpha$ -オレフィン低重合体が主として1-ヘキセンである請求項1～5の何れかに記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

【請求項7】 クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とを、エチレン圧約5～100 kg/cm<sup>2</sup>の条件下で接触させる請求項6に記載の $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、経時劣化が改善された触媒を使用して、高収率かつ高選択率で工業的に有利に $\alpha$ -オレフィン低重合体を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合わせからなるクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特開平3-128904号公報には、クロム-ピロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して $\alpha$ -オレフィンを三量化する方法が記載されている。

## 【0003】

また、米国特許第5,376,612号には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライド源を共通の溶媒中で混合することにより得られた触媒系を使用して、 $\alpha$ -オレフィンを低重合する方法が記載されている。本発明者らの一部は先に特願平6-139024号において、クロム化合物、アミン又は金属アミド、アルキルアルミニウム化合物、及びハロゲン含有化合物を $\alpha$ -オレフィンと特定の態様で接触させることにより、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行う方法を提案した。

## 【0004】

また、本発明者らの一部は、特願平6-218477号および特願平6-295073号において、特定のハロゲン化炭化水素類を含む特定のクロム系触媒を特定の接触態様で使用することにより、1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィンを高収率かつ高選択率で取得する方法を提案した。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許第5,376,612号に記載された方法では、使用するハロゲン化合物のコストが非常に高いという欠点がある。また、一般にハロゲン含有化合物を用いる方法においては、使用するハロゲン含有化合物が、反応工程および精製工程において分解し、分離精製が困難なハロゲン含有分解物が生成するため、製品中にハロゲンが混入して製品純度を低下させる場合があるという問題点がある。

## 【0006】

本発明は上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、低コストであり、且つハロゲン含有化合物の分解が抑制された触媒を使用し、煩雑な操作なしで工業的に有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することができる $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

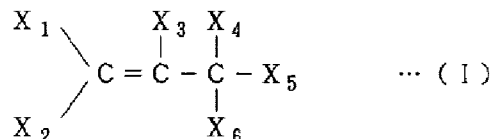
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目

的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、特定のハロゲン含有化合物を含む特定のクロム系触媒を特定の接触態様で使用するならば、触媒コストを低く維持し、且つ、触媒成分であるハロゲン含有化合物の分解を抑制して $\alpha$ -オレフィンの低重合反応、特に、エチレンの三量化を主体とする低重合反応を高活性に進行させ、高純度の1-ヘキセンを生成させることができるとの知見を得た。

【0008】本発明は、上記の知見を基に完成されたものであり、その要旨は、クロム系触媒を使用する $\alpha$ -オレフィンの低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)、アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる1種以上の窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及び下記一般式(I)で表わされるハロゲン化アリル化合物(d)の組み合わせから成る触媒系を使用し、反応溶媒中、上記の各成分(a)~(d)と $\alpha$ -オレフィンとが同時に存在して低重合反応が開始される前には、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが接触しない態様で、上記の各成分(a)~(d)を反応系に供給して $\alpha$ -オレフィンと接触させ、 $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うことを特徴とする $\alpha$ -オレフィン低重合体の製造方法、に存する。

【0009】

【化2】



【0010】(式中、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$  は水素原子又は炭素数1~30のアルキル基を表し、 $\text{X}_4 \sim \text{X}_6$  は水素原子、炭素数1~30のアルキル基又はハロゲン原子であり、 $\text{X}_4 \sim \text{X}_6$  の中、1個又は2個がハロゲン原子である。)

【0011】以下、本発明をより詳細に説明する。本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物(a)と特定の窒素含有化合物(b)とアルキルアルミニウム化合物(c)と特定構造を有するハロゲン化アリル化合物(d)との組み合わせからなる触媒系を使用する。本発明で使用するクロム化合物(a)は、一般式 $\text{CrX}_n$ で表される。但し、該一般式中、Xは、任意の有機基または無機の基もしくは陰性原子、nは1から6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一又は相互に異なってもよい。クロムの価数は0価ないし6価であり、上記一般式中のnとしては2以上が好ましい。

【0012】上記有機基としては、炭素数が通常1~30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 $\beta$ -ジケトナート基、 $\beta$ -ケトカルボキシル基、 $\beta$ -ケトエス

テル基およびアミド基等が例示される。炭化水素基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基、シクロペンタジエニル基等が挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0013】好ましいクロム化合物は、アルコキシ塩、カルボキシル塩、 $\beta$ -ジケトナート塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、またはクロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)- $\eta$ -ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジオナート)、 $\text{Cr}(\text{PhCOCHCOPh})_3$ 。(ここでPhはフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、 $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COCHCOOCH}_3)_3$ 、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0014】また、上記のクロム化合物と電子供与体とからなる錯体も好適に使用することができる。電子供与体は、例えば窒素、酸素、リンまたは硫黄を含有する化合物の中から選択される。上記窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラゼン、ピロリドン等が挙げられる。

【0015】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム、トリグリム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0016】リン含有化合物としては、ヘキサメチルホスホルアミド、ヘキサメチルホスホラストリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0017】従って、クロム化合物と電子供与体とからなる錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯

体、チオエーテル錯体等が挙げられる。具体的には、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$  (ここでTHFはテトラヒドロフランを示す。)、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{dioxane}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2 - n - \text{C}_4\text{H}_9)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3(i - \text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}]$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 2(i - \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)$ 、 $[\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{PPh}_3$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{pyridine}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{CrCl}_2 \cdot 2[(\text{CH}_3)_2\text{Ph}]$ 等が挙げられる。

【0018】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムの $\beta$ -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 $\beta$ -ケトエステルのアニオンとの塩、 $\beta$ -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等が挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等としては、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CCH}_3(\text{OCH}_3))$ 、 $(\text{CO})_5\text{Cr}(=\text{CC}_6\text{H}_5(\text{OCH}_3))$ 、 $\text{CpCrCl}_2$  (ここでCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{Cp}^*\text{CrClCH}_3)_2$  (ここでCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、 $(\text{CH}_3)_2\text{CrCl}$ 等が例示される。

【0019】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することもできるが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触態様で使用されるが、かかる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行なわなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大という問題をも回避することができる。

【0020】本発明で使用する窒素含有化合物(b)は、アミン、アミド及びイミドからなる群から選ばれる一種以上の化合物である。本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミン、またはこれらの混合物である。1級アミンとしてはアンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2,5-ジメ

チルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジエチルピロール、2,3,4-トリメチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2,3,4,5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3,3',4,4'-テトラメチルジピロメタン、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

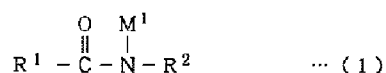
【0021】本発明で使用するアミドの一つは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミド、またはこれらの混合物であり、具体的には、1級又は2級のアミンとIA族、IIA族、IIIA族、およびIVB族から選択される金属との反応により得られるアミドである。かかる金属アミドとして、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、カリウムピロリジド、アルミニウムジエチルピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、リチウム(2,5-ジメチルピロリド)等が挙げられる。

【0022】本発明において、より好ましくは2級のアミン、2級のアミンから誘導されるアミド、またはこれらの混合物が使用される。2級のアミンとして、ピロール、2,5-ジメチルピロール、3,4-ジメチルピロール、2,3,4-トリメチルピロール、3,4-ジクロロピロール、2,3,4,5-テトラクロロピロール、2-アセチルピロール、3,3',4,4'-テトラメチルジピロメタンが好適であり、特に、ピロール又は2,5-ジメチルピロールが好ましい。また、2級のアミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロリド、エチルアルミニウムジピロリド、アルミニウムトリピロリド、ナトリウムピロリド、リチウムピロリド、カリウムピロリド、アルミニウム(2,5-ジメチルピロリド)、エチルアルミニウムビス(2,5-ジメチルピロリド)、アルミニウムトリス(2,5-ジメチルピロリド)、ナトリウム(2,5-ジメチルピロリド)、リチウム(2,5-ジメチルピロリド)、カリウム(2,5-ジメチルピロリド)が好適である。そして、ピロール誘導体の中でも、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が好ましい。

【0023】本発明で使用するアミドの他の一つは酸アミドである。本発明で使用する酸アミドとしては、下記一般式(1)~(3)で表される化合物などが挙げられる。なお、下記一般式(1)~(3)は、便宜的に、本発明で使用する他の窒素含有化合物であるイミドも同時に包含している。本発明で使用する酸アミド又はイミド化合物としては、下記一般式(1)~(3)で表される化合物などが挙げられる。

【0024】

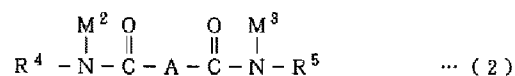
【化3】



【0025】一般式(1)中、 $M^1$  は、水素原子または周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢBもしくはⅢA族から選ばれる金属元素であり、 $R^1$  は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 $R^2$  は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシル基 $C(=O)R^3$  ( $R^3$  の定義は $R^1$  と同じであるが、 $R^1$  と異なってもよい)を表し、 $R^1$  と $R^2$  とは環を形成していてもよい。

【0026】

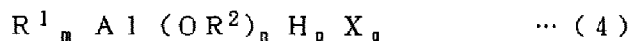
【化4】



【0027】一般式(2)中、 $M^2$  及び $M^3$  は、水素原子または周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢBもしくはⅢA族から選ばれる金属元素であり、 $R^4$  及び $R^5$  は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 $R^4$  と $R^5$  とは環を形成していてもよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルキレン基を表す。

【0028】一般式(1)又は一般式(2)で表される酸アミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチルヘキサナムド、スクシナムド、マレアミド、N-メチルベンズアミド、イミダゾール-2-カルボキサミド、ジ-2-テノイルアミン、 $\beta$ -ラクタム、 $\delta$ -ラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、および、これらと周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢBまたはⅢA族の金属との塩が挙げられる。

【0029】イミド類としては、例えば、1, 2-シク

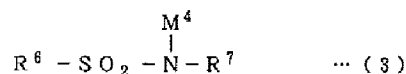


【0035】式(4)中、 $R^1$  および $R^2$  は、炭素数が通常1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよく、Xはハロゲン原子を表し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも $m+n+p+q=3$ である数を表す。上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば下記一般式(5)で示されるトリアルキルアルミニウム化合物、一

ロヘキサシジカルボキシミド、スクシニイミド、フタルイミド、マレイミド、2, 4, 6-ピペリジントリオン、ペルヒドロアゼシン-2, 10-ジオン、および、これらと周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢBまたはⅢA族の金属との塩が挙げられる。

【0030】

【化5】



【0031】一般式(3)中、 $M^4$  は、水素原子または周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢBもしくはⅢA族から選ばれる金属元素であり、 $R^6$  は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、 $R^7$  は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、 $SO_2$ 、 $R^8$  基( $R^8$  の定義は $R^6$  と同じであるが $R^6$  と異なってもよい)を表し、 $R^6$  と $R^7$  とは環を形成していてもよい。

【0032】一般式(3)で示されるスルホンアミド類およびスルホンイミド類としては、例えば、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメタンスルホンアミド、および、これらと周期律表のⅠA、ⅡA、ⅢBまたはⅢA族の金属との塩が挙げられる。

【0033】上記の酸アミド又はイミド化合物の中では、一般式(1)で表される化合物が好ましく、特に、一般式(1)中の $R^2$  がアシル基 $C(=O)R^3$  を表し、 $R^1$  と $R^3$  とが環を形成しているイミド化合物が好ましい。本発明で使用するアルキルアルミニウム化合物(c)としては、下記一般式(4)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

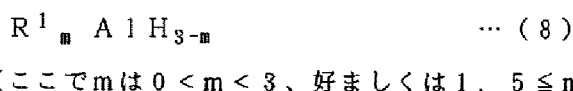
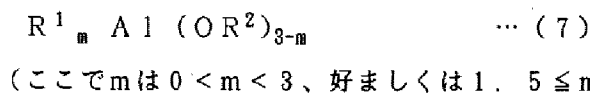
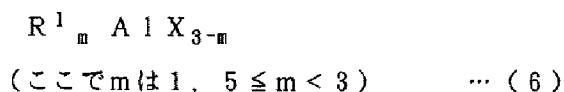
【0034】

【化6】

一般式(6)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物、一般式(8)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物、などが挙げられる。なお、各式中の $R^1$ 、Xおよび $R^2$  の定義は式(4)におけると同じである。

【0036】

【化7】

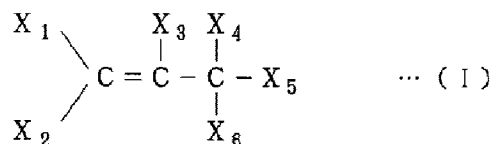


【0037】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。また、これらのアルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよく、例えば、トリアルキルアルミニウム化合物とハロゲン化アルキルアルミニウム化合物との混合物を用いることもできる。これらの中では、ポリマーの副生が少ないという点で、トリアルキルアルミニウム化合物が特に好ましい。

【0038】本発明においてハロゲン含有化合物(d)としては、下記一般式(I)で表わされるアリル位が1個又は2個のハロゲン原子で置換されたハロゲン化アリル化合物が用いられる。

【0039】

【化8】



【0040】一般式(I)中、 $X_1 \sim X_3$ は水素原子又は炭素数1～30のアルキル基を表わし、 $X_4 \sim X_6$ は水素原子、炭素数1～30のアルキル基又はハロゲン原子であり、 $X_4 \sim X_6$ の中、1個又は2個がハロゲン原子である。また、一般式(I)において置換基のハロゲン原子としては、塩素又は臭素、中でも活性、目的生成物の選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ましい。一般式(I)で表されるハロゲン化合物として具体的には、塩化アリル、3, 3-ジクロロ-1-ブレン、3-クロロ-1-ブテン、3, 3-ジクロロ-1-ブテン、1-クロロ-2-ブテン、1, 1-ジクロロ-2-ブテン、3-クロロ-3-メチル-1-ブテン、3-クロロ-1-ペンテン、3, 3-ジクロロ-1-ペンテン、4-クロロ-2-ペンテン、4, 4-ジクロロ-2-ペンテン、1-クロロ-2-ペンテン、1, 1-ジク

ロロ-2-ペンテン等が挙げられるが、中でも塩化アリルが最も好ましい。

【0041】本発明においては、上記のハロゲン含有化合物を用いることによって、触媒活性、三量化物の選択率が著しく向上するだけでなく、ハロゲン原子当りの活性が高いため、使用するハロゲン含有化合物の量が少量ですみ、また反応工程あるいは蒸留精製時に生成するハロゲン含有分解物が少量であるため、得られた三量化物を精製する際、ハロゲン含有分解物を容易に分離でき、目的生成物を高純度で回収することができるという利点がある。

【0042】本発明においては、上記の各触媒成分(a)～(d)の組み合わせから成るクロム系触媒を使用して溶媒中で $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行なう。そして、反応溶媒中、上記の各成分(a)～(d)と $\alpha$ -オレフィンとが同時に存在して低重合反応が開始される前に、クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが接触しない態様で、上記の各成分を反応系に供給して $\alpha$ -オレフィンと接触させ、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応を行なわせる。この接触態様を採用することにより、触媒活性が著しく向上し、且つ、三量化物の選択率が非常に高く、また、得られる $\alpha$ -オレフィン低重合体の含有量も極めて高いという利点がある。

【0043】クロム化合物(a)とアルキルアルミニウム化合物(c)とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由は、未だ詳らかではないが、次のように推定される。すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接触させた場合、クロム塩に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、かかる反応によって生成するアルキルクロム化合物は、通常の方法で得られるアルキルクロム化合物と異なり、それ自身では不安定である。そのため、アルキルクロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応活性が低

下すると考えられる。

【0044】この特定の接触態様において、触媒活性及び目的生成物の選択率を向上させるためには、高濃度の $\alpha$ -オレフィンを用いることが好ましい。具体的には、反応溶媒中の $\alpha$ -オレフィン濃度が、通常5~100m $\circ$ 1%、好ましくは10~100m $\circ$ 1%、特に好ましくは20~100m $\circ$ 1%の条件下で、クロム系触媒と $\alpha$ -オレフィンとを接触させることが好ましい。特に、 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレン等の低沸点 $\alpha$ -オレフィンを用いる場合には、 $\alpha$ -オレフィン圧が通常、約3~250kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは約5~100kg/cm<sup>2</sup>、更に好ましくは約5~50kg/cm<sup>2</sup>の条件下で、接触させることが好ましい。このような条件下で接触させることにより、触媒調製工程を経ることなく、 $\alpha$ -オレフィンの低重合を行うことができる。

【0045】上記の特定の接触態様の具体例としては次の(1)~(9)の態様を挙げることが出来る。なお、以下の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

(1) 窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)を含む溶液中にクロム化合物(a)及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

【0046】(2) クロム化合物(a)、ハロゲン含有化合物(d)および窒素含有化合物(b)を含む溶液中にアルキルアルミニウム化合物(c)及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(3) クロム化合物(a)及びハロゲン含有化合物(d)を含む溶液中に窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

【0047】(4) アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)を含む溶液中にクロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(5) クロム化合物(a)及び窒素含有化合物(b)を含む溶液中にアルキルアルミニウム化合物(c)、ハロゲン含有化合物(d)及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

【0048】(6) 窒素含有化合物(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液中にクロム化合物(a)及びハロゲン含有化合物(d)及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

(7) アルキルアルミニウム化合物(c)を含む溶液中に、クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、ハロゲン含有化合物(d)及び $\alpha$ -オレフィンを導入する方法。

【0049】(8) クロム化合物(a)を含む溶液中にハロゲン含有化合物(d)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及び $\alpha$ -オレフィンを

導入する方法。

(9) クロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)、ハロゲン含有化合物(d)及び $\alpha$ -オレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する方法。

【0050】また、反応開始前にクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接触させない態様に維持し、且つ、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応時に、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを $\alpha$ -オレフィンと同時に各々独立に反応系に供給する方法を採用することもできる。

【0051】本発明において、「反応開始前にクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接触させない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な $\alpha$ -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。しかし、上記の特定の接触態様は、触媒成分からの触媒系の形成の際に要求される好ましい態様であり、触媒系が形成された後は無関係である。従って、上記の態様による触媒系の形成を経た後に反応系から回収された触媒液を反応系に循環させることは、上記の接触態様に反することではない。

【0052】本発明において、反応系中のクロム化合物(a)の存在量は、溶媒1リットル当たり、通常 $1 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ m}\circ 1$ 、好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 0.2 \text{ m}\circ 1$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ m}\circ 1$ の範囲とされる。窒素含有化合物(b)の存在量は、溶媒1リットル当たり、通常 $1 \times 10^{-7} \sim 0.1 \text{ m}\circ 1$ 、好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ m}\circ 1$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ m}\circ 1$ の範囲とされる。アルキルアルミニウム化合物(c)の存在量は、溶媒1リットル当たり、 $1 \times 10^{-7} \sim 7 \times 10^{-2} \text{ m}\circ 1$ 、好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ m}\circ 1$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ m}\circ 1$ の範囲とされる。ハロゲン含有化合物(d)の存在量は、溶媒1リットル当たり、通常 $1 \times 10^{-7} \sim 0.1 \text{ m}\circ 1$ 、好ましくは $5 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ m}\circ 1$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ m}\circ 1$ の範囲とされる。上記各触媒成分は触媒量用いることが好ましい。

【0053】本発明において、反応系中のクロム化合物(a)、窒素含有化合物(b)、アルキルアルミニウム化合物(c)及びハロゲン含有化合物(d)のモル比(a):(b):(c):(d)は、通常、1:0.1~100:0.1~500:0.1~100であり、1:0.1~10:1~100:0.1~20がより好ましく、1:1~5:5~50:1~10が特に好ましい。斯かる特定条件の結合により、 $\alpha$ -オレフィン低重合体として、例えば、ヘキセンを90%以上(全生成量に対する割合)の収率で製造することが出来、しかも、ヘキセン中の1-ヘキセンの含有量を99%以上に高め



ることが出来る。

【0054】本発明において、原料の $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2～30の置換または非置換の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。特に、原料 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0055】本発明において、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数1～20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0056】また、反応溶媒として、反応原料の $\alpha$ -オレフィンそれ自体または主原料以外の $\alpha$ -オレフィンを使用することも出来る。 $\alpha$ -オレフィンは、低重合反応の開始前に触媒成分として触媒系に組み込むことも出来る。反応溶媒用としては、炭素数が4～30の $\alpha$ -オレフィンが使用されるが、常温で液状の $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。

【0057】特に、溶媒としては、炭素数が4～7の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式飽和炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られるという利点がある。反応温度は、通常0～250℃、好ましくは10～150℃、更に好ましくは20～100℃である。一方、反応圧力は、通常3～250 kg/cm<sup>2</sup>の範囲から選択し得るが、好ましくは、約5～100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5～6時間の範囲とされる。反応形式は、回分式、半回分式または連続式のいずれであってもよい。

【0058】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行なわれ、回収された $\alpha$ -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、本発明においては使用されるハロゲン含有化合物の量が少なく、かつ分解生成物が少ないため目的とする成分を高純度で回収することができる。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的に有利に製造することができる。

【0059】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限

り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

120℃の乾燥器で加熱乾燥した2Lのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。このオートクレーブには5 kg/cm<sup>2</sup> G耐圧の破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。シクロヘキサン(730 ml)、2,5-ジメチルピロール(0.140 mmol)のn-ヘプタン溶液、塩化アリル(18.0 mg、0.234 mmol)のn-ヘプタン溶液、およびトリエチルアルミニウム(0.70 mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側にこの順で仕込み、一方、触媒フィード管にクロム(III)-2-エチルヘキサノエート(22.5 mg、0.047 mmol)のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全体量は20 mlであった。この時点では、クロム化合物とトリエチルアルミニウムとは接触していない。

【0060】まず、オートクレーブを80℃に加熱し、次いで、80℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入されエチレンの低重合が開始された。エチレンを全圧が35 kg/cm<sup>2</sup>になるまで導入し、以後、全圧を35 kg/cm<sup>2</sup>に、反応温度を80℃に維持した。

【0061】所定の反応時間後にそれぞれ反応液をサンプリングした。反応後、オートクレーブの圧力を解除して脱ガスを行った後、ろ過機によって反応液中の副生ポリマー(主としてポリエチレン)を回収した。ガスクロマトグラフによる $\alpha$ -オレフィン低重合体の組成分析の結果を表-1に示す。副生ポリマーを分離した後に得られた反応液(1000 ml)を内径32 mmφのガラス製蒸留塔(段数20段)を用いて蒸留した。蒸留は回分蒸留でR/D=2、塔頂圧力760 mmHgで行った。回収された1-ヘキセンは330 mlであった。回収された1-ヘキセン中のハロゲン量を微量イオウ、塩素分析計(三菱化学製TOX-10Σ)で測定したが検出されなかった。

#### 【0062】比較例1

実施例1において、塩化アリルの代わりに四塩化炭素(14.3 mg、0.093 mmol)を使用したこと以外は、実施例1と同様に低重合反応及び蒸留を行った。所定の反応時間後に、反応液の組成を分析した結果を表-2に示す。回収された1-ヘキセンは350 mlであり、この中にハロゲンは2 ppm検出された。

【0063】各表中、溶媒の種類「HP」はn-ヘプタン、「CHX」はシクロヘキサンを表し、Cr化合物の種類Cr(2EHA)はクロム(III)-2-エチルヘキサノエートを表し、2,5-DMPyは2,5-ジメチルピロールを表す。また、触媒効率の単位は、g- $\alpha$ -オレフィン/g-クロムであり、Cl-1モル当りの触媒効率の単位は、g- $\alpha$ -オレフィン/g-クロ

μ・mol-C1である。また、本発明で使用了クロム化合物中のクロム金属の含有率は10.4wt%（分析値）であった。

【0064】

【表1】

表-1

	実施例1		
溶媒の種類（量：ml）	CHX（730）+HP（20）		
Cr化合物の種類	Cr（2EHA） <sub>3</sub>		
Cr化合物量（mg）	22.5		
Cr化合物（mmol）（a）	0.047		
2,5-DMPy（mmol）（b）	0.140		
Et <sub>3</sub> Al（mmol）（c）	0.701		
ハロゲン化合物の種類	塩化アリル		
ハロゲン化合物（mmol）（d）	0.234		
触媒成分モル比（a:b:c:d）	1:3:15:5		
滞留時間（Hr）	0.5	1.0	2.0
<生成物量（g）>	123.1	161.5	232.2
<組成分布（wt%）> C <sub>4</sub>	0.1	0.0	0.0
C <sub>6</sub> 全体	97.6	97.1	96.6
C <sub>6</sub> 中の1-hexen含量（wt%）	99.3	99.5	99.3
C <sub>8</sub>	0.4	0.4	0.4
C <sub>10-20</sub>	1.9	2.3	2.7
C <sub>22-30</sub>	0	0	0
副生PE	—	—	0.161
<触媒効率>	52607	68996	99244
C11モル当り触媒効率 （×10 <sup>6</sup> ）	225	295	424

【0065】

【表2】

表-2

	比較例 1			
溶媒の種類(量: ml)	CHX (730)+HP (20)			
Cr化合物の種類	Cr(2EHA) <sub>3</sub>			
Cr化合物量 (mg)	22.5			
Cr化合物 (mmol) (a)	0.047			
2,5-DMPy (mmol) (b)	0.140			
Et <sub>3</sub> Al (mmol) (c)	0.701			
ハロゲン化合物の種類	四塩化炭素			
ハロゲン化合物 (mmol) (d)	0.093			
触媒成分モル比(a:b:c:d)	1:3:15:2			
反応時間 (Hr)	0.5	1.0	1.5	2.0
<生成物量 (g)>	124.1	168.5	195.9	250.8
<組成分布 (wt%)> C <sub>4</sub>	0.02	0.02	0.02	0.02
C <sub>6</sub> 全体	96.2	96.2	96.0	96.1
C <sub>6</sub> 中の1-hexen 含量(wt%)	99.3	99.4	99.4	99.5
C <sub>8</sub>	0.5	0.5	0.5	0.5
C <sub>10-20</sub>	2.9	2.9	3.1	3.0
C <sub>22-30</sub>	0	0	0	0
副生PE	—	—	—	0.19
<触媒効率>	53,020	71,995	83,726	107,176
C1 1モル当りの触媒効率 (×10 <sup>6</sup> )	142	194	225	288

## 【0066】

【発明の効果】本発明方法によれば、煩雑な操作なしで工業的に有利に1-ヘキセン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合物を高収率かつ高選択率で製造することができ、また、ハロゲン含有化合物のハロゲン原子当たりの活性が高いため、使用するハロゲン含有化合物の量が少量ですみ、

触媒コストを低く維持することができる。更に、反応工程や蒸留精製時に、ハロゲン含有化合物の分解を抑制することができ、目的生成物である三量化合物を高純度で回収することができるという点で、工業的な利用価値が高い。

---

フロントページの続き

(72)発明者 難波 美明  
岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内

(72)発明者 岡野 丈志  
岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化学  
株式会社水島開発研究所内